

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—40445

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月6日

C 07 C 87/60

85/04

93/14

// B 01 J 23/72

27/06

27/20

27/24

27/26

31/04

7118—4H

6956—4H

6674—4G

7059—4G

7059—4G

7059—4G

7059—4G

7059—4G

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ニトロジフェニルアミン類の製造方法

① 特 願 昭55—115685

② 出 願 昭55(1980)8月21日

⑦ 発 明 者 多田和弘  
京都市伏見区奈良屋町398番地

⑧ 発 明 者 山本一心  
豊中市曾根東町2丁目10番

⑧ 発 明 者 花井正博  
倉敷市児島下の町9丁目14番地  
1号

⑧ 発 明 者 高田武  
茨木市平田1丁目2番40号

⑨ 出 願 人 住友化学工業株式会社  
大阪市東区北浜5丁目15番地

⑩ 代 理 人 弁理士 木村勝哉

明 細 書

1. 発明の名称

ニトロジフェニルアミン類の製造方法

2. 特許請求の範囲

ベンジルトリアルキルアンモニウム塩類、ベンジルトリアルキルホスホニウム塩類、ベンジルトリフェニルホスホニウム塩類、テトラアルキルアンモニウム塩類およびテトラアルキルホスホニウム塩類からなる群から選ばれる第四級塩、酸中和剤および銅触媒の存在下に、一般式



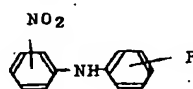
〔式中、Xは○ー位またはpー位に位置し、塩素、臭素あるいはヨウ素を表わす。〕

で示されるハロゲン化ニトロベンゼン化合物と一般式



〔式中、Rは水素、メチル基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基を表わす。〕

で示されるアニリン化合物とを反応させることを特徴とする一般式



〔式中、Rは前記の意味を有する。〕

で示されるニトロジフェニルアミン類の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はニトロジフェニルアミン類の改良された製造方法に関し、更に詳しくはベンジルトリアルキルアンモニウム塩類、ベンジルトリアルキルホスホニウム塩類、ベンジルトリフェニルホスホニウム塩類、テトラアルキルアンモニウム塩類およびテトラアルキルホスホニウム塩類からなる群から選ばれる第四級塩、酸中和剤および銅触媒の存在下に、一般式(I)

BEST AVAILABLE COPY



(I)

(式中、Xはo-位またはp-位に位置し、  
塩素、臭素またはヨウ素を表わす。)

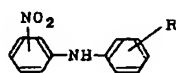
で示されるハロゲン化ニトロベンゼン化合物と  
一般式(II)



(II)

(式中、Rは水素、メチル基、ニトロ基、メ  
トキシ基、エトキシ基を表わす。)

で示されるアニリン化合物とを反応させると  
からなる一般式(III)



(III)

(式中、Rは前記の意味を有する。)

で示されるニトロジフェニルアミン類の製造方  
法である。

一般式(III)で示されるニトロジフェニルアミン

出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、ベンジルトリアルキルア  
ンモニウム塩類、ベンジルトリアルキルホスホ  
ニウム塩類、ベンジルトリフェニルホスホニウ  
ム塩類、テトラアルキルアンモニウム塩類およ  
びテトラアルキルホスホニウム塩類からなる群  
から選ばれる第四級塩、酸中和剤および銅触媒  
の存在下に、前記一般式(I)で示されるハロゲン  
化ニトロ化合物と前記一般式(II)で示されるアニ  
リン化合物とを反応させることを特徴とする前  
記一般式(III)で示されるニトロジフェニルアミン  
類の製造方法である。

本発明の方法において使用される第四級塩は  
ベンジルトリアルキルアンモニウム塩類、ベン  
ジルトリアルキルホスホニウム塩類、ベンジ  
ルトリフェニルホスホニウム塩類、テトラアルキ  
ルアンモニウム塩類およびテトラアルキルホス  
ホニウム塩類であり、具体的にはベンジルトリ  
メチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエ  
チルアンモニウムクロリドおよびブロミド、ベ

特開57-40445(2)

類、特にp-ニトロジフェニルアミンあるいは  
p-ニトロ-p'-メチルジフェニルアミンは染  
料ならびに有機ゴム用薬品の中間体として極めて  
有用な化合物である。

これらの化合物の合成に関しては古くから研  
究が行われ、種々の方法が知られている。しか  
し工業的規模で行う場合、いずれも反応時間が  
長く、その結果タール状物質の増加、副生物の  
増加、収率の低下等の難点があったり、あるい  
は特殊な原料を使用する等のために工業的に有  
利な方法とはいえなかった。

このようなことから本発明者らは、ハロゲン  
化ニトロベンゼン化合物とアニリン化合物とを  
反応させて、効率よく目的とするニトロジフェ  
ニルアミン類を高収率で製造すべく鋭意研究を  
重ねた結果、特定の第四級塩、酸中和剤および  
銅触媒の存在下、実質無水の条件下でハロゲン  
化ニトロベンゼン化合物とアニリン化合物とを  
反応させることにより、高収率で目的とするニ  
トロジフェニルアミン類を製造できることを見

ンジルトリプロピルアンモニウムクロリド、ベ  
ンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベン  
ジルトリヘキシルアンモニウムクロリド、ベン  
ジルトリオクチルアンモニウムクロリド、ベン  
ジルトリブチルホスホニウムブロミド、ベン  
ジルトリフェニルホスホニウムクロリド、テトラ  
メチルアンモニウムクロリド、テトラエチルア  
ンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニ  
ウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロ  
ミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テ  
トラブチルアンモニウムヨード、テトラヘキ  
シルアンモニウムブロミド、テトラオクチルア  
ンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモ  
ニウムクロリド、ブチルトリエチルアンモニウ  
ムブロミド、ラウリルトリエチルアンモニウム  
ブロミド、エチルトリブチルアンモニウムブロ  
ミド、イソブチルトリブチルアンモニウムブロ  
ミド、ヘキシルトリブチルアンモニウムブロミ  
ド、オクチルトリブチルアンモニウムブロミド、  
ラウリルトリブチルアンモニウムブロミド、メ

チルトリオクチルアンモニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミド、トリブチルヘキシルホスホニウムブロミド、トリブチルオクチルホスホニウムブロミド等があげられる。なお、ベンジル N, N-ジメチルアニリニウムクロリド、ベンジル N, N-ジメチルアニリニウムクロリド、メチル N, N-ジメチルアニリニウムクロリド、オクチル N, N-ジメチルアニリニウムブロミド等のアニリニウム塩類、N-エチルピリジニウムブロミド、N-イソアミルピリジニウムブロミド、N-オクチルピリジニウムブロミド等のピリジニウム塩類等の第四級塩を使用した場合は、反応が全く進行せず本発明の目的を達することができない。

本発明において使用する原料としては、ハロゲン化ニトロベンゼン化合物としては p-クロロニトロベンゼン、o-クロロニトロベンゼン、p-ブロムニトロベンゼン等が例示され、アニリン化合物としてはアニリン、p-トルイジン、p-ニトロアニリン、p-アニシジン、p-フ

ルが適当である。

本発明における反応において、反応によって生成した水は減圧下に原料アニリン化合物と共沸させて反応系より留去するか、あるいは常圧下にベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系の溶媒と共沸させて反応系より留去し、実質無水の条件下で反応を行うことが好ましい。

反応終了後、得られた反応混合物をろ過または水洗することによって無機塩および第四級塩を除去することにより、ニトロジフェニルアミンのアニリン化合物溶液が得られる。場合によってはこの溶液を水蒸気蒸留または減圧蒸留によってアニリン化合物を除き、製品を取出してもよい。工業的にはアニリン化合物溶液で次の反応へ進む方法が有利となる。

以下、実施例により本発明の方法の詳細を具体的に説明する。

なお、収率および副生物<sup>(成)</sup>の含有率については高速液体クロマトグラフィー内部標準法で算出した。

57- 40445 (3)  
エネチジン等が例示される。アニリン化合物の使用量は、ハロゲン化ニトロベンゼン化合物に対して通常 1/1 ~ 1/10 モル比であり、好ましくは 1/3 ~ 3/10 モル比である。酸中和剤としては苛性ソーダ、重炭酸ソーダ、炭酸ソーダ、苛性カリ、重炭酸カリ、炭酸カリ等が例示されるが、製品品質に対する影響などの点から炭酸カリが特に好ましく使用される。銅触媒としては銅粉、シアン化銅、塩基性炭酸銅、ヨウ化銅、塩化銅、硫酸銅、硝酸銅、酒石酸銅、酸化銅等が例示される。

本発明における反応は所定の第四級塩および銅触媒および酸中和剤の存在下、ハロゲン化ニトロベンゼン化合物とアニリン化合物とを加熱攪拌することによって行われる。

反応温度は 100 ~ 300 °C、好ましくは 100 ~ 180 °C が適当であり、反応時間は 1 ~ 20 時間、好ましくは 5 ~ 10 時間が適当である。

第四級塩の使用量はアニリン化合物に対して 0.01 ~ 0.1 モル倍、好ましくは 0.03 ~ 0.07 倍モ

#### 実施例 1

500 ml 反応フラスコに p-クロロニトロベンゼン 94.5 g (0.6 モル)、アニリン 111.7 g (1.2 モル)、粒状無水炭酸カリ 41.5 g (0.3 モル)、<sup>0.3</sup>酸化銅 6 g (0.075 モル) およびテトラ n-アミルアンモニウムクロリド 10.0 g (0.03 モル) を仕込み、攪拌下 160 °C で 200 ~ 400 mmHg の減圧下で 10 時間反応させた。

なお、この間反応中に生成した水はアニリンと共に共沸留去させ、アニリンは分液後反応系内に戻した。

反応終了後、得られた反応混合物に水 360 ml を加え、水洗した後油層をろ過して残留触媒を除き、p-ニトロジフェニルアミンのアニリン溶液 189.6 g が得られた。溶液中の p-ニトロジフェニルアミンの含有率は 63.0 % であり、収率は 92.9 % であった。この時刻生物として 4, 4'-ジニトロトリフェニルアミン (以下 DNTA) が 5.4 g、ニトロベンゼン

(以下NBZという)が1.0g生成した。

比較例 1

テトラローアミルアンモニウムクロリドを使用しない以外は実施例1と同様に反応および後処理し、p-ニトロジフェニルアミンのアニリン溶液191.7gが得られた。溶液中のp-ニトロジフェニルアミンの含有率は33.7%であり、収率は50.3%であった。この時、DNTAが2.9g、NBZが0.6g生成した。

実施例 2～7

各種の第四級塩を使用した場合を実施例2～7に示す。反応条件、後処理は実施例1と同様に実施した。

実施例	四 級 塩	収率(%)
2	テトラブチルアンモニウムブロミド	84.5
3	ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド	85.6
4	ベンジルトリオクチルアンモニウムクロリド	89.7
5	メチルトリノ-オクチルアンモニウムクロリド	88.1
6	ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド	91.4
7	テトラブチルホスホニウムブロミド	85.5

BEST AVAILABLE COPY